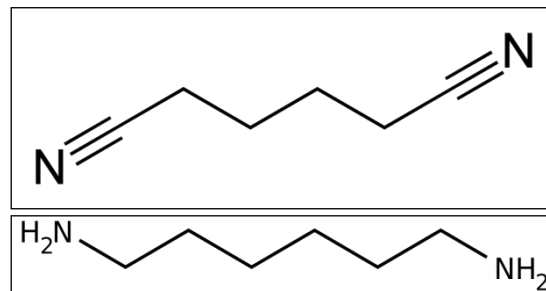


Keresik az alapanyaghiány miatt nehezen hozzáférhető PA66 helyettesítőjét

2017-ben a PA66 gyártásához feltétlenül szükséges alapanyagokat gyártó üzemek sorozatosan „vis major”-t jelentettek, és gyakorlatilag leállt ennek a nagy mennyiségben felhasznált poliamidnak a termelése. A következő két évben aligha áll vissza a korábbi ellátórendszer, ezért feltétlenül alternatív anyagokat kell keresni a helyettesítésre.

Tárgyszavak: polimergyártás; PA66; alapanyaghiány; vis major; termelés kiesés; alternatív anyagok, műszaki műanyagok.

A műszaki műanyagként sok éve sokféle célra használt poliamid 66 egyik alapvető alapanyaga az adiponitril (ADN), amelyből hidrogénezéssel hexametilén-diamint (HMD) állítanak elő (1. ábra). Az utóbbiból és adipinsavból gyártják polikondenzációval a PA 66-ot. Ettől a két vegyi anyagtól függ a PA66 „élete”. ADN-t a világon mindössze négy vegyi gyártól lehetett vásárolni, ebből három az USA-ban van, Európában mindössze egy, a franciaországi Butachimie. Európában ugyancsak nagyon kevés vállalat kínál ADN-ből készített HDM-t.



1. ábra Az adiponitril (ADN, fenn) és a hexametilén-diamin (HMD, lenn) képlete

2017 augusztusa után a PA66 európai gyártóit az alapgyártók „vis major” (előre nem látott kényszerítő körülmény, elháríthatatlan akadály, ami meggátol valamely kötelezettség elvégzésében) bejelentésével lepték meg, és 2018 februárjában a polimergyártók rádöbbenek arra, hogy nem átmeneti, múló zavarról van szó, hanem ideje körülnézni, hogy milyen más műanyaggal volna helyettesítő ez a népszerű poliamidfajta. (A kronológiát lásd az 1. táblázatban.) A PA 66 beszerzése egyre nehezebbé válik, ára pedig 2017 és 2018 júniusa között 20%-kal nőtt.

A PA66 gyártását ellehetetlenítő események kronológiája

2016. október	VM, HDM gyártása, Solvay, Chalampé, Franciaország
2017. augusztus.	Műszaki hiba, PA66 gyártása, Solvay, Freiburg, Németország
2018. január	VM, HDM gyártása, Ineos, Seal Sands, Egyesült Királyság
2018. február	VM, PA66 gyártása, BASF, Ludwigshafen, Németország
2018. február	VM, ADN gyártása, Butachimie, Chalampé, Franciaország
2018. február	VM, PA66 gyártása, Solvay, St. Fons & Blanes, Franciaország
2018. február	VM, PA66 gyártása, Radici, Novara, Olaszország,
2018. május	VM, HMD gyártása, Ineos, Seal Sands, Egyesült Királyság
2018. június	VM hosszabbítása, PA66 gyártása, BASF, Ludwigshafen, Németország

VM = vis major bejelentése.

Próbálkozások a PA6 módosításával

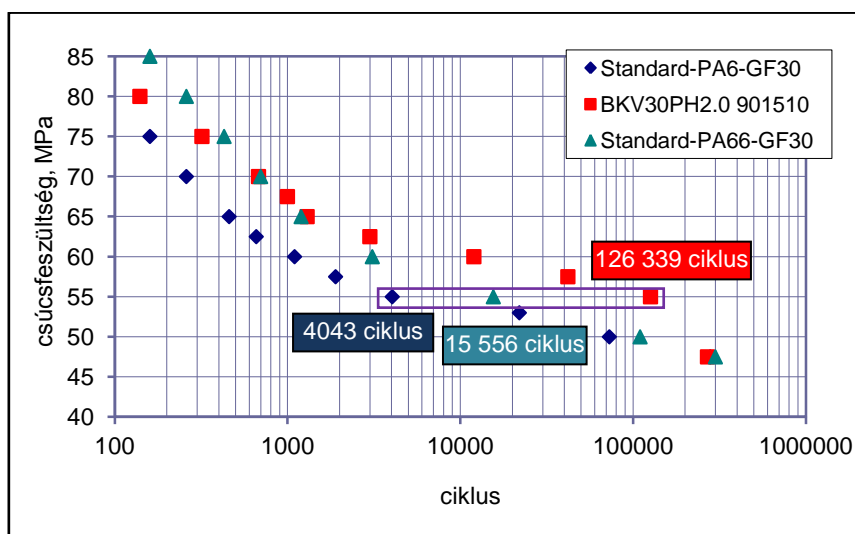
Kézenfekvő volt, hogy elsőként arra gondoltak, a PA66 „ikertestvérét”, a PA6-ot kellene úgy továbbfejleszteni, hogy helyettesítse a PA66-ot. A két polimer között sok a hasonlóság, de tulajdonságaik között jelentős különbségek is vannak.

A hamburgi Albis Plastics GmbH többféle PA6 típust vetett vizsgálat alá, elsőként a *Durethan B*-t, az *Ultramid B*-t és az *Altech PA6*-ot. Az üvegszállal erősített PA6 és PA66 mechanikai tulajdonságai fröccsszáraz állapotban nagyon hasonlóak voltak; ha pedig a PA6 üvegszáltartalmát 5%-kal növelték, a mechanikai tulajdonságok azonosak voltak a kondicionált PA66 tulajdonságaival. De mivel a PA6 jóval több nedvességet vesz fel, mint a PA66, a PA6 kondicionálva sokkal rugalmasabb, hajlékonyabb a PA66-nál, és méretállandósága is gyengébb.

A kölni Lanxess cég ugyancsak a PA6-ot vélte alkalmasnak a PA66 helyettesítésére. Elsősorban a gépkocsik motorterébe építhető PA66 típusok tulajdonságait szeretne volna elérni PA6-tal. Ezek a magas olvadáspontból eredő jó hőalaktartóság, a hidrolízisállóság, az üzembiztonság, a tartós szilárdság ciklikus terhelés mellett is. Ilyen irányban továbbfejlesztett PA6-ból légszűrő és olajszűrő modulokat, hengerfejsapkákat, motorburkolatot gyártott. Új poliamidjait elektromos szerszámok (pl. fűrő- és csiszológépek,) házához, szerkezeti elemeihez, bútorelemek gyártásához is ajánlja.

Az új poliamid típus márkaneve *Durethan Performance*. Első tagjai a hőstabilizált *Durethan BKV30PH2.0*, a *Durethan BKV35PH2.0* és a *Durethan BKV40PH2.0* jelzésű polimerek, amelyek 30, 35, ill. 40% üvegszálat tartalmaznak. Ide tartozik az ütészálló *Durethan BKV130P*, amelyet a 2018-as Fakuma kiállításon is bemutatottak. A „P” a márkanevben a „Performance” a minőséget képviseli. A tartós dinamikus terhelés alatt is hosszú élettartamot fásasztó igénybevétellel (Wöhler teszttel) vizsgálták (2. ábra). Ez egy 3-pontos dinamikus hajlítóvizsgálat, amelyben a vízszin-

tes próbatestre meghatározott időközönként adott nagyságú hajlítóerő hat. Minél nagyobb ez az erő, annál kevesebb ciklust bír ki a próbatest törés nélkül. A célkitűzés az volt, hogy a *Durethan BKV30PH2.0* poliamidból készített próbatest elérje a kétmillió ciklust. Ezt 2,75 kN terhelés mellett a próbatest teljesítette, és ezáltal meghaladta az ugyancsak 30% üvegszállal erősített standard PA6 teljesítményét. Közepes nagyságú terhelés mellett a 30% üvegszálat tartalmazó standard PA6 4043 ciklus, az ugyanennyi üvegszálat tartalmazó PA66 15556 ciklus, a *BKV30PH2,0* 126339 ciklus után tört el, azaz az új PA6 élettartama a vizsgálat körülményei között háromszorosa volt a standard poliamidénak. A kutatóknak sikerült az új PA6 statikus-mechanikai tulajdonságait is javítani. Ennek eredménye, hogy a magasabb hőmérsékleten végzett húzóvizsgálatokban is jobb eredményeket kaptak, mint a hagyományos PA6-tal. A Lanxess 50 és 60% üvegszálat tartalmazó új PA6-jai piaci bevezetés előtt állnak.



2. ábra A vizsgált három üvegszálas PA dinamikus fárasztás alatt törésig elviselt ciklusainak száma a terhelés függvényében. A bekeretezett területen látható, hogy az új PA6 élettartama közepes terhelés mellett nagyságrendekkel nagyobb a standard PA6-énál és a standard PA66-énál is

A PA66 két fontos pozitív tulajdonságával – hidrolízisállóság, hőalaktartóság – az új PA6 még adós maradt. A nedvességfelvételen már sikerült valamit javítani, ezen tovább dolgoznak. A hőalaktartóság javítása nehezebb, ez alapvetően az olvadásponton múlik, és sajnos a két polimer között igen nagy a különbség: a PA66 260, a PA6 220 °C-on olvad meg. Ezt a távolságot elég nehéz áthidalni.

A PBT is szóba jöhet

A poli(butilén-tereftalát)-okat, pl. a *Pocant* és az *Ultradurt* jó villamos tulajdonságai miatt szívesen alkalmazzák a villamos és elektronikai iparban, de motortéri ele-

meket is készítenek belőlük. Az üvegszálalás PBT-k nagy húzómodulusát (merevségét) kb. 10%-kal kevesebb üvegszállal lehet elérni, mint a hasonlóan merev PA66-okét. Ha korábban PA66-hoz méretezett szerszámokban akarják feldolgozni a PBT-t, figyelembe kell venni az eltérő zsugorodást, és azt, hogy a PBT a forró vizet tartósan rosszul bírja, mint a PA66.

A Barlog Plastics GmbH (Overath) mint autógyári beszállító ugyancsak alkalmasnak tartja a PBT-t bizonyos korábban PA66-ból készített elemek gyártására. *Kebate* márkanévű, kedvező ár/teljesítmény arányú PBT-je jól helyettesítheti a PA66 kompaundokat. Már is ebből gyártják egy gépkocsi ajtajához a fogantyú tartóelemét, amely jól bírja az időjárás szélsőségeit és a fogantyú használatakor tompítja az ezzel járó zajt. Emellett 80 °C-ig sokkal merevebb, mint a PA66, annál kevesebb nedvességet vesz fel, emiatt méreteit is jobban megtartja. Ezekben a tulajdonságokban a jóval drágább poliiftálamidon (PPA) is tútesz. Előnye, hogy a PA-tól eltérően nem kell kondicionálni. Fröccsöntéskor nagy sebességgel kristályosodik, ezért nagyon rövid ciklusidővel dolgozható fel.

A Barlog cég a PBT és a PBT-keverékek különböző változatait forgalmazza; vannak erősítés nélküli, üvegszállal erősített, ütésálló adalékkal módosított, csökkentett éghetőségű, élelmiszer-csomagoláshoz engedélyezett, vetemedés ellen védett és más speciális igényeket kielégítő típusai. A csökkentett éghetőségű polimerek (a legújabbak halogénmentesek) 0,8 mm-es vastagságban eléri az UL 94 szabvány szerinti V-0 éghetőségi fokozatot. Elektromos hajtású járművekhez hidrolízis ellen stabilizált PBT-k is rendelkezésre állnak.

A nagy teljesítményű műszaki műanyagok közül is lehet választani

A már említett hőálló, aromás poliiftálimid (PPA) ott helyettesítheti a PA66-ot, ahol magas és/vagy hosszú ideig tartó hőmérséklet hat a polimerből gyártott alkatrésze, ahol fontos a csekély nedvességfelvétel vagy a méretállandóság. A PPA *Amodel* vagy *Ultramid AdvancedN* (utóbbi hosszú láncú PPA) márkanéven a belgiumi Solvay cégtől szerezhető be. Üvegszállal, vagy ásványi anyaggal erősített, égésgátlót tartalmazó vagy hidrolízis ellen stabilizált változatai is kaphatók. Elsősorban a villamos és elektronikus iparban, ill. gépkocsik motorterében alkalmazzák őket.

Egy ritka poliamid, a PA610 tulajdonságai is hasonlítanak a PA66-éra. Csekély a nedvességfelvétele, jó a méretállandósága. Erősítetlen változatát *Ultramid S*, erősített változatát *Ultramid Balance* néven forgalmazzák. Előnye, hogy magas motortérben is hosszú ideig funkcióképes maradhat, és hogy a természetben fellelhető alapanyagokból készül, ezért gyártása fenntartható.

Kitűnő alternatívája lehetne a PA66-nak a poli(fenilén-szulfid) (PPS) is, amely rendkívül kevés nedvességet vesz fel, égésgátló nélkül is nehezen ég, nagyon merev és extrém hőmérsékletet is elvisel. Az Albis cég *Tedur* és *Torelina* márkanéven forgalmazza.

A különböző PA66 típusok helyettesítésére ajánlott polimerek. (Helyettesítéskor a felhasználás céljától függően ügyelni kell a nedvességfelvételre, a zsugorodásra és a hőállóságra)

PA66 típus	Erősítés	Lehetséges helyettesítő
Erősítetlen	nincs	PA6 (natúr vagy színes)
		PA66 reciklátum, (fekete)
		PA610
Égésálló	nincs	PA-FR
		PA6/66-FR
		PBT-FR
	üvegszál	PA6 + 5%-kal több GF
		PBT-FR 10%-kal kevesebb GF
		PBT keverék, GF FR
		PPA-GF-FR
	PPS-GF + ásványi anyag	
Erősített	üvegszál 10-20%	PA6 + 5%-kal több GF
		PA66 reciklátum, GF (fekete)
		PBT keverék, GF
		PPA-GF
	üvegszál vagy szénszál	PA610-GF
		PA6-GF50 vagy GF 60
		PA6-CF20 vagy CF30
	PP-CF30 vagy CF40	
Hőstabilizált	üvegszál 30%	PA6-GF35
		PA66 reciklátum GF (fekete)
		PA610-GF
Hidrolízis ellen stabilizált	üvegszál 30%	PPS-GF + ásványi anyag
		PA610-GF30

A visszaforgatott hulladék is enyhítheti a PA66 hiányát

Az Albis cég saját hulladékfeldolgozó/kompaundáló üzemét állított fel, ahol részben ipari hulladékként, részben megbízható és jó minőségű lakossági hulladékból visszanyert PA66-ot dolgoznak fel és *Altech-Eco* márkaneven „közel első osztályú” granulátumként értékesítenek.

A cég hulladékhasznosító üzeme visszaforgatott anyagokból készített, üvegszállal vagy szénszállal erősített poliamidot és polipropilént is kínál. Ezek mechanikai tulajdonságai hasonlóak a szokásos kompaundokéhoz, de a belőlük gyártott termékek gyártási költségei kisebbek. A szénszállal tartalmazó kompaundok 30%-kal könnyebbek az üvegszállal erősítettekénél, emellett az üvegszállal kevesebb szénszállal

lehet elérni ugyanazt a merevséget. A visszaforgatott szénszálakkal versenyképes árakkal tudnak dolgozni. A szénszálalás reciklátumok márkaneve: *Wipag WIC PA6+rCF*, ill. *Wipag WIC PP+rCF*.

Összefoglalás

Fel lehet tételezni, hogy valamikor 2019-ben a Butachimie újra üzembe helyezi ADN kapacitását. A berendezések felújítása azonban ismét szűkíti a PA66 gyártókapacitásokat, legalább 2019. harmadik negyedévéig. *Több mint valószínű, hogy a piacon még két évig nagy lesz a feszültség, és az európai árak tovább növekednek.* Az európai PA66 piaca a közeljövőben is nagyon érzékeny lesz az esetleges zavarokra.

Elkerülhetetlen az alternatív polimerek előállításának és/vagy kiválasztása. Nagy a veszélye annak, hogy a következő néhány évben a piacon nem lesz elegendő PA66. Az amerikai ADN gyártás nem tud majd Európának szállítani, ezek inkább az importfüggő ázsiai országokba fognak eljutni. Nincs más megoldás, alternatív anyagokat kell találni. Ehhez próbál segítséget adni a *2. táblázat*.

Összeállította: Pál Károlyné

Harrison, T.: Produzieren trotz PA66-Engpass = Kunststoffe, 2019. 1. sz. p. 64–66.

Strukturbauteile bleiben länger fit = Kunststoffe, 2018. 12. sz. p. 73–74.

Thermoplastische Polyester als Ersatzprodukt für PA66 = Kunststoffe, 2018. 10. sz. p. 13.